

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-9985

⑬ Int. Cl.⁴C 07 D 309/38
A 01 N 43/16
43/40

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7375-4C
B-7215-4H
P-7215-4H

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月13日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 ピロン-3-カルボキサミド化合物及び除草剤

⑯ 特 願 昭62-164393

⑰ 出 願 昭62(1987)7月1日

⑱ 発 明 者	八 木 原	照	兵庫県姫路市の形町の形1177-5
⑱ 発 明 者	後 藤	幸 久	兵庫県姫路市網干区興浜1903-3
⑱ 発 明 者	正 本	和 久	兵庫県姫路市余部区上余部500
⑱ 発 明 者	森 島	靖 雄	兵庫県神戸市垂水区つつじが丘3-6-11
⑱ 発 明 者	長 部	広 和	兵庫県姫路市網干区新在家940
⑲ 出 願 人	ダイセル化学工業株式		大阪府堺市鉄砲町1番地
	会社		

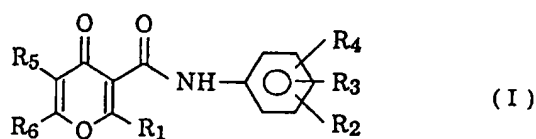
明 細 書

1. 発明の名称

ピロン-3-カルボキサミド化合物及び除草剤

2. 特許請求の範囲

1. 式(I):



〔式中、(i) R_1 が $C_2 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、置換されてもよいアラルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、又は5もしくは6員の異項環基である場合には、 R_2, R_3, R_4 の内の少なくとも1つ又は2つ以上が低級アルケニル基、低級アルキニル基、低級アルキルチオ基、ホルミル基、 $C_2 \sim C_5$ のアシル基、アリールチオ基、メルカプト基、低級アルキルスルホニル基、低級アルキルスルフィニル基、チオシアナ

ト基、ジアルキルアミノアルキル基、又はN-アシルアミノ基を意味し、残りは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、又は低級アルコキシカルボニル基を意味する。

R_5 は水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、置換されてもよいアリール基、又は置換されてもよいアラルキル基、 R_6 は $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、置換されてもよいアリール基、置換されてもよいアラルキル基、ハロゲン化アルキル基、あるいは5もしくは6員の異項環基、又は R_5 と R_6 は一緒に $-(CH_2)_m-$ (m は3もしくは4)をそれぞれ意味し；

(ii) R_1 が置換されてもよいアリール基である場合には、 R_2, R_3, R_4 の内の少なくとも1つ又は2つ以上が低級アルケニル基、低級アルキニル

基, 低級アルキルチオ基, ホルミル基, $C_2 \sim C_5$ のアシル基, アリールチオ基, メルカプト基, 低級アルキルスルホニル基, 低級アルキルスルフィニル基, チオシアナト基, ジアルキルアミノアルキル基, 又はN-アシルアミノ基を意味し、残りは水素原子, ハロゲン原子, シアノ基, ニトロ基, アミノ基, 低級アルキル基, ハロゲン化低級アルキル基, ヒドロキシ基, 低級アルコキシ基, アリールオキシ基, カルボキシ基、又は低級アルコキシカルボニル基を意味する。

R_5 は水素原子, ハロゲン原子, $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基, 置換されてもよいアリール基, あるいは置換されてもよいアラルキル基、 R_6 は $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基, 低級アルケニル基, 低級アルキニル基, シクロアルキル基, 低級アルコキシアルキル基, 置換されてもよいアラルキル基, ハロゲン化アルキル基、あるいは5もしくは6員の異項環基、又は R_5 と R_6 は一緒に $-(CH_2)_m-$ (m は3又は4)をそれぞれ意味し;

5もしくは6員の異項環基、又は R_5, R_6 は一緒に $-(CH_2)_m-$ (m は3又は4)をそれぞれ意味し;

(iv) R_1, R_6 が共にメチル基である場合には、 R_2, R_3, R_4 の内の少なくとも1つ又は2つ以上が低級アルケニル基, 低級アルキニル基, 低級アルキルチオ基, ホルミル基, $C_2 \sim C_5$ のアシル基, アリールチオ基, メルカプト基, 低級アルキルスルホニル基, 低級アルキルスルフィニル基, チオシアナト基, ジアルキルアミノアルキル基, 又はN-アシルアミノ基を意味し、残りは水素原子, ハロゲン原子, シアノ基, ニトロ基, アミノ基, 低級アルキル基, ハロゲン化低級アルキル基, ヒドロキシ基, 低級アルコキシ基, アリールオキシ基, カルボキシ基、又は低級アルコキシカルボニル基を意味する。

R_5 はハロゲン原子, $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基, 置換されてもよいアリール基, 又は置換されてもよいアラルキル基をそれぞれ意味する。]

で表されるピロン-3-カルボキサミド誘導体。
化合物

(iii) R_1 がメチル基である場合には、 R_2, R_3, R_4 の内の少なくとも1つ又は2つ以上が低級アルケニル基, 低級アルキニル基, 低級アルキルチオ基, ホルミル基, $C_2 \sim C_5$ のアシル基, アリールチオ基, メルカプト基, 低級アルキルスルホニル基, 低級アルキルスルフィニル基, チオシアナト基, ジアルキルアミノアルキル基, 又はN-アシルアミノ基を意味し、残りは水素原子, ハロゲン原子, シアノ基, ニトロ基, アミノ基, 低級アルキル基, ハロゲン化低級アルキル基, ヒドロキシ基, 低級アルコキシ基, アリールオキシ基, カルボキシ基、又は低級アルコキシカルボニル基を意味する。

R_5 は水素原子, ハロゲン原子, $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基, 置換されてもよいアリール基, 又は置換されてもよいアラルキル基、 R_6 は $C_2 \sim C_{11}$ のアルキル基, 低級アルケニル基, 低級アルキニル基, シクロアルキル基, 低級アルコキシアルキル基, 置換されてもよいアリール基, 置換されてもよいアラルキル基, ハロゲン化アルキル基、あるいは

2. 式(I)の R_1 におけるアルキル, 低級アルケニル, 低級アルキニル基の炭素数が2~5である特許請求の範囲第1項記載の化合物。

3. 式(I)の R_1 が3-トリフルオロメチルフェニル, 3-クロロフェニル, 3-ブromoフェニル, 3-ニトロフェニル, 3-シアノフェニルである特許請求の範囲第1項記載の化合物。

4. 式(I)の R_5 がメチル, エチル基である特許請求の範囲第1~3項の何れかに記載の化合物。

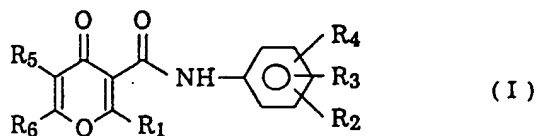
5. 式(I)の R_5 がハロゲン原子である特許請求の範囲第1~3項の何れかに記載の化合物。

6. 式(I)の R_6 がメチル, エチル基である特許請求の範囲第1~5項の何れかに記載の化合物。

7. N-(4-アリル-2,6-ジエチルフェニル)-6-メチル-4-オキソ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-(4-アリル-2,6-ジエチルフェニル)-5,6-ジメチル-4-オキソ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-(4-ベンジル-2,6-ジエチルフェニル)-6-メチル-4-オキソ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-(4-ベンジル-2,6-ジエチル

フェニル)-5,6-ジメチル-4-オキソ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-(2,6-ジエチル-4-メチルチオフェニル)-5,6-ジメチル-4-オキソ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-(2,6-ジエチル-4-メチルチオフェニル)-6-メチル-4-オキソ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミドである特許請求の範囲第1項記載の化合物。

8. 式(I):



【式中、(i) R_1 が $C_2 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、置換されてもよいアラルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、又は5もしくは6員の異項環基である場合には、 R_2, R_3, R_4 の内の少なくとも1つ又は2つ以上が低級アルケニル基、低級アルキニル基、低級アルキルチオ基、ホルミル基、 $C_2 \sim C_5$ のアシル基、アリアルチオ基、メルカプト基、低級アルキルスルホニル基、低級アルキルスルフィニル基、チオシアナト基、ジアルキルアミノアルキル基、又はN-アシルアミノ基を意味し、残りは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリアルオキシ基、カルボキシ基、又は低級アルコキシカルボニル基を意味する。

(ii) R_1 が置換されてもよいアリアル基である場合には、 R_2, R_3, R_4 の内の少なくとも1つ又は2つ以上が低級アルケニル基、低級アルキニル基、低級アルキルチオ基、ホルミル基、 $C_2 \sim C_5$ のアシル基、アリアルチオ基、メルカプト基、低級アルキルスルホニル基、低級アルキルスルフィニル基、チオシアナト基、ジアルキルアミノアルキル基、又はN-アシルアミノ基を意味し、残りは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリアルオキシ基、カルボキシ基、又は低級アルコキシカルボニル基を意味する。

R_5 は水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、置換されてもよいアリアル基、あるいは置換されてもよいアラルキル基、 R_6 は $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、置換されてもよいアラルキル基、ハロゲン化アルキル基、あるいは5もしくは6員の異

ルチオ基、メルカプト基、低級アルキルスルホニル基、低級アルキルスルフィニル基、チオシアナト基、ジアルキルアミノアルキル基、又はN-アシルアミノ基を意味し、残りは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリアルオキシ基、カルボキシ基、又は低級アルコキシカルボニル基を意味する。

R_5 は水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、置換されてもよいアリアル基、又は置換されてもよいアラルキル基、 R_6 は $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、置換されてもよいアリアル基、置換されてもよいアラルキル基、ハロゲン化アルキル基、あるいは5もしくは6員の異項環基、又は R_5 と R_6 は一緒に $-(CH_2)_m-$ (m は3もしくは4)をそれぞれ意味し；

項環基、又は R_5 と R_6 は一緒に $-(CH_2)_m-$ (m は3又は4)をそれぞれ意味し；

(iii) R_1 がメチル基である場合には、 R_2, R_3, R_4 の内の少なくとも1つ又は2つ以上が低級アルケニル基、低級アルキニル基、低級アルキルチオ基、ホルミル基、 $C_2 \sim C_5$ のアシル基、アリアルチオ基、メルカプト基、低級アルキルスルホニル基、低級アルキルスルフィニル基、チオシアナト基、ジアルキルアミノアルキル基、又はN-アシルアミノ基を意味し、残りは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリアルオキシ基、カルボキシ基、又は低級アルコキシカルボニル基を意味する。

R_5 は水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、置換されてもよいアリアル基、又は置換されてもよいアラルキル基、 R_6 は $C_2 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、

置換されてもよいアリール基、置換されてもよいアラルキル基、ハロゲン化アルキル基、あるいは5もしくは6員の異項環基、又はR₅, R₆は一緒に(CH₂)_m (mは3又は4)をそれぞれ意味し;

(iv) R₁, R₆が共にメチル基である場合には、R₂, R₃, R₄の内の少なくとも1つ又は2つ以上が低級アルケニル基、低級アルキニル基、低級アルキルチオ基、ホルミル基、C₂~C₅のアシル基、アリールチオ基、メルカプト基、低級アルキルスルホニル基、低級アルキルスルフィニル基、チオシアナト基、ジアルキルアミノアルキル基、又はN-アシルアミノ基を意味し、残りは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、又は低級アルコキシカルボニル基を意味する。

R₅はハロゲン原子、C₁~C₁₁のアルキル基、置換されてもよいアリール基、又は置換されてもよいアラルキル基をそれぞれ意味する。]

詳細には、4-オキシ-4H-ピラン-3-カルボキサミドに総称される一群の化合物とそれを含有する除草剤に関するものである。

(従来技術)

従来、4-オキシ-4H-ピラン-3-カルボキサミドに属する化合物は、いくつかの文献に記載されている。o-ハロアセトアセトアニリド類(2-クロロ、2-ブロモ、2,4-ジクロロ、2,5-ジクロロの4例)を、140°Cで1時間ポリリン酸と処理することによって、対応する2,6-ジメチル-4-オキシ-N-フェニル-4H-ピラン-3-カルボキサミドのハロゲン誘導体を得られることが知られている(A. K. Mallams 及び S. S. Israelstam, J. Org. Chem., 29, 3548 (1964); A. K. Mallams, J. Org. Chem., 29, 3555 (1964) 参照)。このポリリン酸を用いる方法は、R. Garner 及び H. Suschitzky (J. Chem. Soc. (C), 186 (1966)) や S. Benjamin (J. S. Afr. Chem. Inst. 23, 34 (1970)) によって他のアセトアセトアニリド類(2-フルオロ、2-ビペリジノ、2-ヘキサヒドロアゼピニル、2-モルホリノ、2-

を、少なくとも1種を有効成分として含有することを特徴とする除草剤。

9. N-(4-アリル-2,6-ジエチルフェニル)-6-メチル-4-オキシ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-(4-アリル-2,6-ジエチルフェニル)-5,6-ジメチル-4-オキシ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-(4-ベンジル-2,6-ジエチルフェニル)-6-メチル-4-オキシ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-(4-ベンジル-2,6-ジエチルフェニル)-5,6-ジメチル-4-オキシ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-(2,6-ジエチル-4-メチルチオフェニル)-5,6-ジメチル-4-オキシ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-(2,6-ジエチル-4-メチルチオフェニル)-6-メチル-4-オキシ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミドである特許請求の範囲第8項記載の除草剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、ピロン-3-カルボキサミド化合物に属する新規化合物に関するものである。更に

ピロリジノ等)やベンゾイルアセトアニリド類に適用され、対応する4-オキシ-4H-ピラン-3-カルボキサミド誘導体を得られている。

その他、Zankowska - Jasinska. W. 等(Zesz. Nawk. Uniw. Jagiellon., Pr. Chem. 1980, 25, 7; Zesz. Nawk. Uniw. Jagiellon., Pr. Chem. 1976, 21, 141 参照)はベンゾイルアセトアニリドを、コハク酸ジクロリドと処理して4-オキシ-N,2,6-トリフェニル-4H-ピラン-3-カルボキサミドを合成している。

加藤及び窪田はp-ニトロアニリンとジケテンとの反応生成物として、2,6-ジメチル-N-(4-ニトロフェニル)-4-オキシ-4H-ピラン-3-カルボキサミドを同定している(薬学雑誌, 87, 1212 (1967) 参照)。戸田(佐々木)は2,6-ジメチル-4-オキシ-4H-ピラン-3-カルボン酸を塩化チオニルで処理した後o-クロロアニリンを反応させるか、2,6ジメチル-4-オキシ-4H-ピラン-3-カルボン酸 p-ニトロフェニルエステルとo-クロロアニリンとを110°C下、4.3時間加熱するとN-(2-クロロ

フェニル)-2,6-ジメチル-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミドが得られることを報告しており(薬学雑誌, 87, 1351(1967)参照)、同時に2-アミノトロポンあるいは4-アミノトロポンとジケテンとの反応によって得られるピロン-3-カルボキサミド化合物について記載している。

また、特公昭45-31663号公報は、イソシアナート類とジケテンとを酸性触媒の存在下で反応させることを特徴とする2,6-ジメチル-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド類の製造法について記述しており、2,6-ジメチル-4-オキソ-N-フェニル-4H-ピラン-3-カルボキサミド、2,6-ジメチル-N-(2-メチルフェニル)-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-(2-クロロフェニル)-2,6-ジメチル-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、2,6-ジメチル-N-(2-ニトロフェニル)-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-(2,5-ジクロロフェニル)-2,6-ジメチル-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、2,6-ジメチル-N-(3-ニトロフェニル)-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド、

2,6-ジメチル-N-(4-メチルフェニル)-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド等については実施例によって具体的に開示されている。更に加藤鉄三等(薬学雑誌, 101, 43(1981)参照)は、3-モルホリノクロトナニリド誘導体とジケテンとの反応成績体として2,6-ジメチル-4-オキソ-N-フェニル-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-(4-メトキシフェニル)-2,6-ジメチル-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド及びN-(4-クロロフェニル)-2,6-ジメチル-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミドが得られることを報告している。

以上に記した例の他にも、アミノトロポン類(H. Toda 及び S. Seto, Chem. Pharm. Bull., 19, 1477(1971)参照)、アミノピリジン類(T. Kato 等, Chem. Pharm. Bull., 20, 133(1972); *ibid.*, 28, 2129(1980) 及び H. L. Yale 等, J. Heterocyclic Chem., 14, 637(1977)参照)そして2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール(R. F. Lauer等, J. Heterocyclic Chem., 13, 291(1976)参照)の対応

するピロン-3-カルボキサミド誘導体が記述されている。

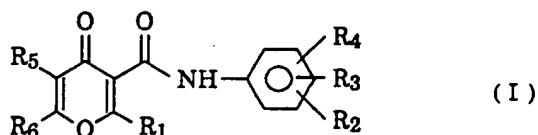
前述の特公昭45-31663号公報は、2,6-ジメチル-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド類が、稲稈枯病防除剤、殺線虫剤又は医薬としての用途を持つことを言及しているが、これらの用途における有用性を支持する知見は開示されていない。

以上の如く、この発明における式(I)で表されるピロン-3-カルボキサミド化合物は従来報告されておらず、またそれらの除草活性を示唆する知見は開示されていなかった。

(目的と構成)

この発明は下記の式(I)で表される化合物及びその化合物を有効成分として含有する除草剤に関するものである。

すなわち



式中、(i) R_1 が $C_2 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、置換されてもよいアラルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、又は5もしくは6員の異項環基である場合には、 R_2 , R_3 , R_4 の内の少なくとも1つ又は2つ以上が低級アルケニル基、低級アルキニル基、低級アルキルチオ基、ホルミル基、 $C_2 \sim C_5$ のアシル基、アリールチオ基、メルカプト基、低級アルキルスルホニル基、低級アルキルスルフィニル基、チオシアナト基、ジアルキルアミノアルキル基、又はN-アシルアミノ基を意味し、残りは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ

基、又は低級アルコキシカルボニル基を意味する。

R_5 は水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、置換されてもよいアリール基、又は置換されてもよいアラルキル基、 R_6 は $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、置換されてもよいアリール基、置換されてもよいアラルキル基、ハロゲン化アルキル基、あるいは5もしくは6員の異項環基、又は R_5 と R_6 は一緒に $-(CH_2)_m-$ (m は3もしくは4)をそれぞれ意味し；

(ii) R_1 が置換されてもよいアリール基である場合には、 R_2, R_3, R_4 の内の少なくとも1つ又は2つ以上が低級アルケニル基、低級アルキニル基、低級アルキルチオ基、ホルミル基、 $C_2 \sim C_5$ のアシル基、アリールチオ基、メルカプト基、低級アルキルスルホニル基、低級アルキルスルフィニル基、チオシアナト基、ジアルキルアミノアルキル基、又はN-アシルアミノ基を意味し、残りは水

素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、又は低級アルコキシカルボニル基を意味する。

R_5 は水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、置換されてもよいアリール基、あるいは置換されてもよいアラルキル基、 R_6 は $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、置換されてもよいアラルキル基、ハロゲン化アルキル基、あるいは5もしくは6員の異項環基、又は R_5 と R_6 は一緒に $-(CH_2)_m-$ (m は3又は4)をそれぞれ意味し；

(iii) R_1 がメチル基である場合には、 R_2, R_3, R_4 の内の少なくとも1つ又は2つ以上が低級アルケニル基、低級アルキニル基、低級アルキルチオ基、ホルミル基、 $C_2 \sim C_5$ のアシル基、アリールチオ基、メルカプト基、低級アルキルスルホニル基、低級アルキルスルフィニル基、チオシアナト基、ジ

アルキルアミノアルキル基、又はN-アシルアミノ基を意味し、残りは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、又は低級アルコキシカルボニル基を意味する。

R_5 は水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、置換されてもよいアリール基、又は置換されてもよいアラルキル基、 R_6 は $C_2 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、置換されてもよいアリール基、置換されてもよいアラルキル基、ハロゲン化アルキル基、あるいは5もしくは6員の異項環基、又は R_5, R_6 は一緒に $-(CH_2)_m-$ (m は3又は4)をそれぞれ意味し；

(iv) R_1, R_6 が共にメチル基である場合には、 R_2, R_3, R_4 の内の少なくとも1つ又は2つ以上が低級アルケニル基、低級アルキニル基、低級アルキルチオ基、ホルミル基、 $C_2 \sim C_5$ のアシル基、アリー

ルチオ基、メルカプト基、低級アルキルスルホニル基、低級アルキルスルフィニル基、チオシアナト基、ジアルキルアミノアルキル基、又はN-アシルアミノ基を意味し、残りは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、又は低級アルコキシカルボニル基を意味する。

R_5 はハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、置換されてもよいアリール基、又は置換されてもよいアラルキル基をそれぞれ意味する。))

で表されるピロン-3-カルボキサミド誘導体。

この発明で、低級アルキル基、低級アルコキシ基等で用いた用語<低級>とは、 $C_1 \sim C_5$ の炭素原子を含有する基を意味する。具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチルのような低級アルキル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシのような低級アルコキ

シ基；メトキシカルボニル，エトキシカルボニル，プロポキシカルボニル，ブトキシカルボニルのような低級アルコキシカルボニル基が挙げられる。

また、低級アルケニル基及び低級アルキニル基には、ビニル，アリル，イソプロベニル，2-ブテニル，1,3-ブタジエニル，2-ペンテニル，1,4-ペンタジエニル，1,6-ヘプタジエニル，1-ヘキセニル，エチニル，2-プロピニオール等が含まれる。

シクロアルキル基には、シクロプロピル，シクロペンチル又はシクロヘキシル基等が含まれる。

ハロゲン化アルキル基には、トリフルオロメチル，クロルメチル基等が含まれる。

低級アルコキシアルキル基には、メトキシメチル，ブトキシメチル基等が含まれる。

ハロゲン原子には塩素，臭素，ヨウ素又はフッ素原子が挙げられる。

アラルキル基には、ベンジル，3-フェニルプロピル，4-フェニルブチル基等が含まれる。

アリールオキシ基には、フェニルオキシ，ナフチルオキシ基等が含まれる。

5もしくは6員の異項環基には、窒素原子，酸素原子，硫黄原子から選択されたヘテロ原子を1~3個含有する5もしくは6員の異項環基が含まれる。例えば、フリル，テトラヒドロフリル，チエニル，チアゾリル，イソチアゾリル，オキサゾリル，イソオキサゾリル，ピラゾリル等の5員環の基；ピリジル，ピリミジニル，ピラジニル，ピリダジニル等の6員環の基が挙げられる。これらの基はメチル又はエチルのようなアルキル基，ハロゲン原子又はフェニル基で置換されてもよい。フェニル基で置換された場合、環内の2つの炭素原子と結合して縮合環を形成してもよい。縮合環を形成した場合の例としては、ベンゾチアゾリル，ベンゾフリル，キナゾリニル，キノキサリニル基等が挙げられる。

置換されていてもよいアリールもしくはアラルキル基とは、フェニル基，ナフチル基，ベンジル，3-フェニルプロピル等の非置換のアリールも

しくはアラルキル基並びにこれらの基の核がハロゲン原子，低級アルキル基，低級アルコキシ基及びシアノ基の1~3個で置換されたものが含まれる。

この発明化合物が持つ植物成長調節作用は、水田，畑地，果樹園，牧草地，芝生地，森林あるいは非農耕地用の除草剤として有用な性質である。この発明化合物を上記除草剤として使用する場合は、そのまま使用してもよいが、一般には固体担体，液体担体，界面活性剤その他の製剤用補助剤と混合して、水和剤，粒剤，乳剤等に製剤する。

これらの製剤には、この発明化合物を水和剤では10~80%，粒剤では2~20%，乳剤では10~50%(いずれも重量%を示す。)を含有することが好ましい。

製剤に使用される固体担体には、カオリン，ベントナイト，クレー類，タルク，珪藻土，ジークライト，ゼオライト，パイロフィライト，合成含酸化珪素，炭酸カルシウム等の微粉末あるいは粒状

物があり、液体担体には、キシレン，メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類，エタノール，イソプロパノール，エチレングリコール，メチルセロソルブ等のアルコール類，アセトン，イソホロン，シクロヘキサン等のケトン類，大豆油，綿実油等の植物油，ジメチルホルムアミド，ジメチルスルホキシド，アセトニトリル，水等がある。

分散，入荷等のために用いられる界面活性剤には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル，ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル，ポリオキシエチレン脂肪酸エステル，ソルビタン脂肪酸エステル，ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル，ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン性界面活性剤，アルキル硫酸エステル塩，アルキルスルホン酸塩，アルキルアリールスルホン酸塩，ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤等がある。

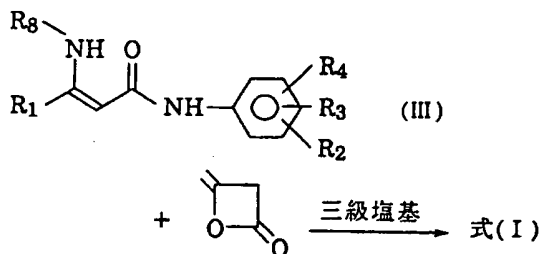
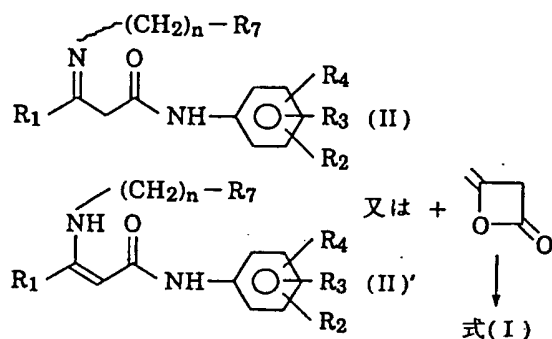
製剤用補助剤には、リグニンスルホン酸塩，アルギン酸塩，ポリアクリレート類，ポリビニル

アルコール、植物ガム類、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)等がある。

また、この発明化合物は、必要に応じて他の殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、除草剤、植物成長調節剤、肥料あるいは土壌改良剤と混合使用することも出来る。

この発明の式(I)で示される化合物は次の方法で製造することが出来る。

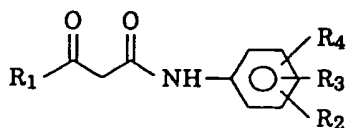
(方法 A)



(R₁, R₂, R₃, R₄は上記の定義と同じ、R₈はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は異項環基を表す。)

この方法は(III)で表される化合物とジケテンを三級塩基存在下、適当な溶媒(例えばトルエン、キシレン等)中、-20°C~130°Cの範囲で反応させることにより行われる。R₅が水素原子で且つR₆がメチル基である化合物の合成方法である。

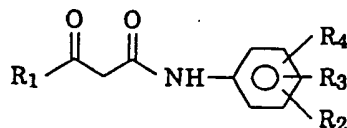
(III)の化合物は、



(R₁, R₂, R₃, R₄は上記の定義と同じ、R₇はジアルキルアミノ基であり、nは0~6の整数を表す。)

この方法は(II)あるいは(II)'で表される化合物とジケテンを適当な溶媒(例えばトルエン、キシレン等)中、-20°C~130°Cの範囲で反応させることにより行われる。R₅が水素原子で且つR₆がメチル基である化合物の合成方法である。

(II)あるいは(II)'の化合物は、



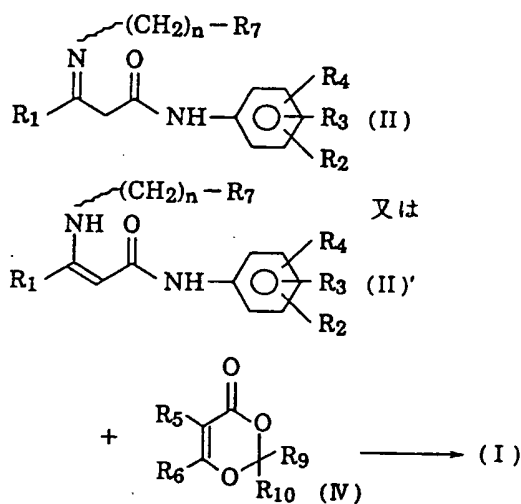
で表されるβ-ケトアミド誘導体と、

R₇-(CH₂)_n-NH₂で表されるアミンとの脱水縮合によって容易に得られる。なお、R₁, R₂, R₃, R₄, R₇及びnは上記の定義と同じである。

(方法 B)

で表されるβ-ケトアミド誘導体と、R₈NH₂で表されるアミンとの脱水縮合によって容易に得られる。なお、R₁, R₂, R₃, R₄及びR₈は上記の定義と同じである。

(方法 C)



(R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, nは前記の定義と同じ、R₉及びR₁₀は水素原子、アルキル基あるいは

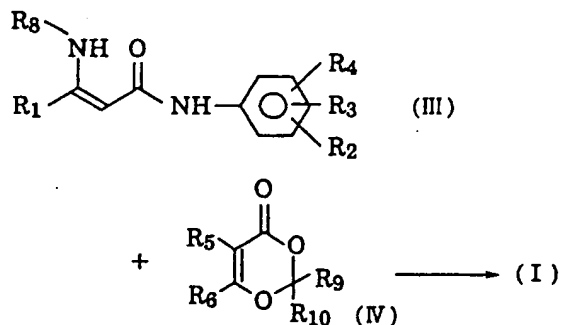
フェニル基又は R_9 及び R_{10} が共にアルキル基の時、シクロアルキル基を形成してもよい。)

この方法は(II)あるいは(II)'で表される化合物と(IV)で表される化合物とを無溶媒下、あるいは適当な溶媒(トルエン、ベンゼン、メシチレン)中、加熱下(例えば100~170°C)に反応させることにより行われる。

(II),(II)'の化合物は、方法Aで述べた方法により、また(IV)の化合物は、従来既知の方法(Chem. Pharm. Bull., 31, 1896(1983); 特開昭54-106478号公報; 同61-22077号公報参照)によりそれぞれ製造することが出来る。

(方法D)

余白



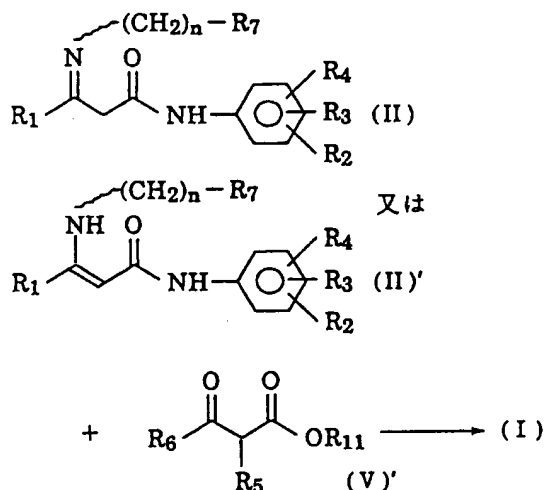
($R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_8, R_9, R_{10}$ は前記の定義に同じ)

この方法は(III)で表される化合物と(IV)で表される化合物とを三級塩基の存在又は非存在下、無溶媒であるいは適当な溶媒(トルエン、ベンゼン、メシチレン)中、加熱下(例えば100~170°C)に反応させることにより行われる。

(III)及び(IV)の化合物は、それぞれ方法B及びCで述べた方法により製造することが出来る。

(方法E)

余白



($R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, n$ は前記の定義に同じ、 R_{11} は低級アルキル基)

この方法は(II)又は(II)'で表される化合物と、(V)で表される化合物とを不活性溶媒中(例えばキシレン、メシチレン等)、モレキュラーシーブの存在下で加熱することにより行われる。

(II),(II)'の化合物は、方法Aで述べた方法により製造することが出来る。

次にこの発明を実施例によって説明する。なお実施例を示した化合物の他にこの発明に含まれる興味ある化合物の具体名としては次のものが挙げられる。

1. N-(2,6-ジエチル-4-メチルスルフィニルフェニル)-5,6-ジメチル-4-オキソ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド

2. N-(2,6-ジエチル-4-メチルスルホニルフェニル)-5,6-ジメチル-4-オキソ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド

3. N-(2,6-ジエチル-4-チオシアナトフェニル)-5,6-ジメチル-4-オキソ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド

4. N-(4-アリル-2,6-ジエチルフェニル)-2-ブチル-5,6-ジメチル-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド

5. 2-ブチル-N-(2,6-ジエチル-4-メチルチオフェニル)-5,6-ジメチル-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド

6. N-(4-アセチル-2,6-ジエチルフェニル)-5,6-ジメチル-4-オキソ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド

7. N-(2,6-ジエチル-4-メルカプトフェニル)-5,6-ジメチル-4-オキソ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド

8. 2-ブチル-N-(4-アセチル-2,6-ジエチルフェニル)-5,6-ジメチル-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド

9. 2-ブチル-N-(2,6-ジエチル-4-メルカプトフェニル)-5,6-ジメチル-4-オキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド

10. 5-エチル-N-(2,6-ジエチル-4-メチルチオフェニル)-6-メチル-4-オキソ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド

11. 5-エチル-N-(4-アリル-2,6-ジエチルフェニル)-6-メチル-4-オキソ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド

12. N-(2,6-ジエチル-4-メチルチオフェニル)-4,5,6,7-テトラヒドロ-4-オキソ-2-プロピル-シクロペンタ[b]ピラン-3-カルボキサミド

13. 2-ブチル-N-(2,6-ジエチル-4-メチルチオフェニル)-4,5,6,7-テトラヒドロ-4-オキソ-シクロペンタ[b]ピラン-3-カルボキサミド

14. N-(4-アリル-2,6-ジエチルフェニル)-4,5,6,7-テトラヒドロ-4-オキソ-2-プロピル-シクロペンタ[b]ピラン-3-カルボキサミド

15. N-(4-アリル-2,6-ジエチルフェニル)-2-ブチル-4,5,6,7-テトラヒドロ-4-オキソ-シクロペンタ[b]ピラン-3-カルボキサミド

16. N-(2,6-ジエチル-4-メチルスルフィニルフェニル)-4,5,6,7-テトラヒドロ-4-オキソ-シクロペンタ[b]ピラン-3-カルボキサミド

17. N-(2,6-ジエチル-4-メチルスルホニルフェニル)-4,5,6,7-テトラヒドロ-4-オキソ-2-プロピル-シクロペンタ[b]ピラン-3-カルボキサミド

18. N-(4-アセチル-2,6-ジエチルフェニル)-4,5,6,7-テトラヒドロ-4-オキソ-2-プロピル-シクロペンタ[b]ピラン-3-カルボキサミド

19. N-(2,6-ジエチル-4-メチルスルフィニルフェニル)-2-ブチル-4,5,6,7-テトラヒドロ-4-オキソ-シクロペンタ[b]ピラン-3-カルボキサミド

20. N-(2,6-ジエチル-4-メチルスルフォニルフェニル)-2-ブチル-4,5,6,7-テトラヒドロ-4-オキソ-シクロペンタ[b]ピラン-3-カルボキサミド

(発明の効果)

本発明の化合物を除草剤として用いた結果、有効な除草効果を見い出すことが出来た。

(実施例)

実施例 1

N-[2,6-ジエチル-4-(1-ピペリジニルメチル)フェニル]-2,6-ジメチル-4-オキソ-2-プロピル-4H-ピラン-3-カルボキサミド、N-[2,6-ジエチル-

4-(1-ピペリジニルメチル)フェニル]アセトアミド 6.6g (16.4mmol)、N,N-ジメチルヒドラジン 2.2g (36.8mmol) とトルエン 50ml の混合物を 60°C で 7.5Hr 加熱した。生成した水と過剰の N,N-ジメチルヒドラジンをトルエン (10ml) と共に留去し、引き続き残液を還流下に保ちながらジケテン 3.46g のトルエン 10ml 溶液を 20 分間で滴下し、更に 1.5Hr 加熱還流した。冷後、減圧下に溶媒を留去し、残さをカラムクロマトグラフで精製し、題記化合物を 8.28g 得た。

表 I の製造法の欄に示した製造法に従って、それぞれの化合物を得た。

以上の実施例により製造した各化合物の物性等を表 I、表 II に示した。

試験例

(植物生理活性試験)

タルク (50重量部)、ベントナイト (25重量部)、ソルボール-9047 (東邦化学製、2重量部)、ソルボール-5039 (東邦化学製、3重量部) を混合し、キャリアーを調製した。試験化合物を、それぞ

れ50重量部と前記キャリアー200重量部とを混合し、20%水和剤を作った。この水和剤を純水に分散させ、所定濃度の水和剤分散液を得た。別にイネ、ノビエ、二十日ダイコン種子を催芽させたシャーレを用意し、上記水和剤分散液を添加し、25°Cの照明付き定温庫で7日間育苗して成長程度を以下の基準に従って評価し、その結果を表IIIに示す。

判定	活性強度
1	無 影 響
2	25%成長抑制
3	50%成長抑制
4	75%成長抑制
5	完全枯死

特許出願人 ~~ダイセル化学工業株式会社~~

表 I


実施例番号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	製法	融点 (°C)
1	nC ₃ H ₇	2-C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	4-CH ₂ -N ₁ 	H	CH ₃	A	
2	*	*	*	*	CH ₃	*	*	
3	*	*	*	4-o-ph	H	*	*	
4	*	*	*	*	CH ₃	*	*	
5	*	*	*	4-CH ₂ -CH=CH ₂	H	*	*	
6	*	*	*	*	CH ₃	*	*	
7	*	*	*	4-CH ₂ ph	H	*	*	65~69
8	*	*	*	*	CH ₃	*	*	
9	*	*	*	4-SCH ₃	*	*	*	
10	*	*	*	4-NHCHO	*	*	*	
11	*	*	*	4-SCH ₃	H	*	*	

表 II

実施例番号	I R		N M R	
	p=cm ⁻¹	測定法	測定法化学シフト δ 値	溶 媒
1			0.99 (t. 3H), 1.17 (t. 6H), 1.30~1.85 (m. 8H), 2.34 (s. 3H), 2.20~2.50 (m. 4H), 2.60 (q. 4H), 3.20 (t. 2H), 3.41 (s. 2H), 7.00 (s. 2H), 11.10 (br. 1H)	CDCl ₃
2			0.98 (t. 3H), 1.18 (t. 6H), 1.30~1.85 (m. 8H), 2.02 (s. 3H), 2.34 (s. 3H), 2.20~2.50 (m. 4H), 2.60 (q. 4H), 3.20 (t. 2H), 3.42 (s. 2H), 7.02 (s. 2H), 11.17 (br. 1H)	•
3			1.01 (t. 3H), 1.14 (t. 6H), 1.78 (six. 2H), 2.28 (s. 3H), 2.59 (q. 4H), 3.25 (t. 2H), 6.26 (s. 1H), 6.85 (s. 2H), 6.8~7.5 (m. 5H), 11.05 (br. 1H)	CDCl ₃
4	1659, 1683	neat	0.98 (t. 3H), 1.14 (t. 6H), 1.75 (six. 2H), 2.31 (s. 3H), 2.00 (s. 3H), 2.59 (q. 4H), 3.21 (t. 2H), 6.85 (s. 2H), 6.8~7.5 (m. 5H), 11.18 (br. 1H)	•
5	1603, 1657, 1683	neat	1.00 (t. 3H), 1.16 (t. 6H), 1.77 (six. 2H), 2.29 (s. 3H), 2.59 (q. 4H), 3.20 (t. 2H), 3.30 (d. 2H), 4.91~5.25 (m. 2H), 5.90 (m. 1H), 6.23 (s. 1H), 6.89 (s. 2H), 10.87 (br. 1H)	CDCl ₃
6	1653, 1675	neat	0.98 (t. 3H), 1.17 (t. 6H), 1.77 (six. 2H), 2.00 (s. 3H), 2.32 (s. 3H), 2.58 (q. 4H), 3.20 (t. 2H), 3.32 (d. 2H), 4.85~5.25 (m. 2H), 5.90 (m. 1H), 6.87 (s. 2H), 11.07 (br. 1H)	•
7	1600, 1650, 1685	KBr	1.00 (t. 3H), 1.14 (t. 6H), 1.77 (six. 2H), 2.28 (s. 3H), 2.58 (q. 4H), 3.23 (t. 2H), 3.92 (s. 2H), 6.23 (s. 1H), 6.89 (s. 2H), 7.15 (s. 5H), 10.92 (br. 1H)	CDCl ₃
8	1685	neat	0.97 (t. 3H), 1.14 (t. 6H), 1.73 (six. 2H), 2.55 (q. 4H), 3.17 (t. 2H), 3.90 (s. 2H), 6.86 (s. 2H), 7.17 (s. 2H), 11.10 (br. 1H), 1.99 (s. 3H), 2.32 (s. 3H)	•
9			1.00 (t. 3H), 1.17 (t. 6H), 1.77 (six. 2H), 2.00 (s. 3H), 2.33 (s. 3H), 2.45 (s. 3H), 2.60 (q. 4H), 3.22 (t. 2H), 7.00 (s. 2H), 11.10 (br. 1H)	CDCl ₃
10	1672	neat	1.00 (t. 3H), 1.16 (t. 6H), 1.80 (six. 2H), 2.03 (s. 3H), 2.36 (s. 3H), 2.58 (q. 4H), 3.23 (t. 2H), 6.77, 7.10 (s. 2H), 8.10, 8.57 (s. 2H), 11.23 (br. 1H)	CDCl ₃
11			0.98 (t. 3H), 1.16 (t. 6H), 2.30 (s. 3H), 2.45 (s. 3H), 2.56 (q. 4H), 3.20 (t. 2H), 6.22 (s. 1H), 6.97 (s. 2H), 10.95 (br. 1H)	CDCl ₃

表 III

実施例 番号	性 能 評 価			
	濃度 (ppm)	植 物 種		
		イネ	ノビエ	ダイコン
1	20	1	1	1
	100	2	2	2
2	20	1	1	1
	100	2	2	2
3	20	3	3	4
	100	4	4	5
4	20	4	5	5
	100	4	5	5
5	20	4	5	5
	100	5	5	5
6	20	5	5	5
	100	5	5	5
7	20	3	4	3
	100	4	4	4
8	20	3	4	3
	100	4	4	4
9	20	5	5	5
	100	5	5	5
10	20	2	3	4
	100	3	4	4
11	20	5	5	1
	100	5	5	1